

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-363554

(43)Date of publication of application : 18.12.2002

(51)Int.Cl.

C09K 11/64

C04B 35/599

C09K 11/80

(21)Application number : 2001-171831

(71)Applicant : NATIONAL INSTITUTE FOR MATERIALS
SCIENCE

(22)Date of filing : 07.06.2001

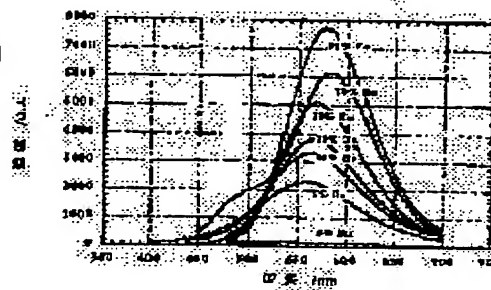
(72)Inventor : MITOMO MAMORU
ENDO TADASHI
UEDA KYOTA

(54) ACID NITRIDE PHOSPHOR ACTIVATED WITH RARE EARTH ELEMENT

(57)Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an acid nitride phosphor activated with a rare earth element, which can realize a white LED with a higher luminance, using a blue LED as the light source.

SOLUTION: This phosphor is represented by the general formula: $\text{Me}_x\text{Si}_{12}-(m+n)\text{Al}(m+n)\text{O}_n\text{N}_{16-n}\text{Re}_1\text{yRe}_2\text{z}$, wherein a part or the whole of the metal(s) Me (Me is Ca, Mg, Y, or one or more of lanthanide metals except La and Ce) capable of forming a solid solution with α -sialon is substituted by lanthanide metal(s) Re1 (Re1 is one or more of Ce, Pr, Eu, Tb, Yb, and Er) serving as a luminescent center, or two kinds of lanthanide metals Re1 and a coactivator comprising Re2 (Re2 is Dy).



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.02.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3668770

[Date of registration] 22.04.2005

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-363554

(P2002-363554A)

(43) 公開日 平成14年12月18日 (2002. 12. 18)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
C 0 9 K 11/64	C P R	C 0 9 K 11/64	C P R 4 G 0 0 1
C 0 4 B 35/599		11/80	4 H 0 0 1
C 0 9 K 11/80		C 0 4 B 35/58	3 0 2 N

審査請求 有 請求項の数6 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2001-171831(P2001-171831)

(22) 出願日 平成13年6月7日 (2001. 6. 7)

(71) 出願人 301023238

独立行政法人物質・材料研究機構

茨城県つくば市千現一丁目2番1号

(72) 発明者 三友 護

茨城県つくば市千現1丁目2番1号 独立
行政法人物質・材料研究機構内

(72) 発明者 遠藤 忠

宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉07 東北大
学大学院工学研究科内

(72) 発明者 上田 恭太

宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉07 東北大
学大学院工学研究科内

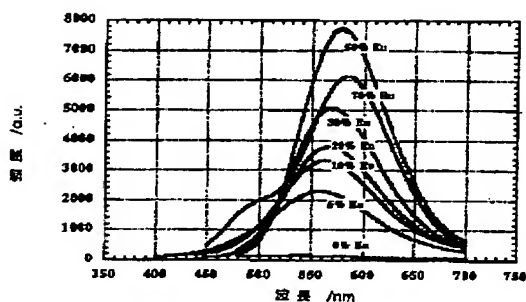
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 希土類元素を付活させた酸窒化物蛍光体

(57) 【要約】

【課題】 青色LEDを光源とする白色LEDの高輝度化を可能とする、希土類元素を付活させた酸窒化物蛍光体を提供する。

【解決手段】 一般式： $\text{Me}_x\text{Si}_{12-(x+2)}\text{Al}_{(x+2)}\text{O}_9\text{N}_{10-3}$: Re_1, Re_2 で示され、アルファサイアロンに固溶する金属 Me (Me は、Ca、Mg、Y、又はLaとCeを除くランタニド金属の一種若しくは二種以上) の一部若しくは全てが、発光の中心となるランタニド金属 Re_1 (Re_1 は、Ce、Pr、Eu、Tb、Yb、又はErの一種若しくは二種以上) 又は二種類のランタニド金属 Re_1 及び共付活剤としての Re_2 (Re_2 はDy) で置換される。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式： $\text{Me}_x\text{Si}_{12-(x+y)}\text{Al}_{(x+y)}\text{O}_8\text{N}_{1-x-y}$ ： Re_1, Re_2 で示され、アルファサイロンに固溶する金属Me (Meは、Ca、Mg、Y、又はLaとCeを除くランタニド金属の一種若しくは二種以上)の一部若しくは全てが、発光の中心となるランタニド金属 Re_1 (Re_1 は、Ce、Pr、Eu、Tb、Yb、又はErの一種若しくは二種以上)又は二種類のランタニド金属 Re_1 及び共付活剤としての Re_2 (Re_2 はDy)で置換された蛍光体であることを特徴とする希土類元素を付活させた酸窒化物蛍光体。

【請求項2】 金属Meが二価のとき、 $0.6 < m < 3.0$ 、かつ $0 \leq n < 1.5$ である請求項1記載の希土類元素を付活させた酸窒化物蛍光体。

【請求項3】 金属Meが三価のとき、 $0.9 < m < 4.5$ 、かつ $0 \leq n < 1.5$ である請求項1記載の希土類元素を付活させた酸窒化物蛍光体。

【請求項4】 $m=1.5$ 、 $n=0.75$ であり、組成式： $\text{Me}_{1.5}\text{Si}_{9.75}\text{Al}_{2.25}\text{O}_{6.75}\text{N}_{5.25}$ ： Re_1, Re_2 において、 $0.3 < x+y < 0.75$ 、かつ $0.01 < y+z < 0.7$ (ただし、 $y > 0.01$ 、 $0.0 \leq z < 0.1$)である請求項1乃至3いずれかに記載の希土類元素を付活させた酸窒化物蛍光体。

【請求項5】 $0.3 < x+y+z < 1.5$ 、 $0.01 < y < 0.7$ 、かつ $0.0 \leq z < 0.1$ である請求項4記載の希土類元素を付活させた酸窒化物蛍光体。

【請求項6】 金属MeがCaである請求項2、4又は5いずれかに記載の希土類元素を付活させた酸窒化物蛍光体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この出願の発明は、希土類元素を付活させた酸窒化物蛍光体に関するものである。さらに詳しくは、この出願の発明は、青色発光ダイオード (青色LED)を光源とする白色発光ダイオード (白色LED)の高輝度化を可能とする、希土類元素を付活させた酸窒化物蛍光体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ケイ酸塩、リン酸塩 (たとえばアパタイトなど)、さらにアルミン酸塩を母体材料とし、これら母体材料に遷移金属若しくは希土類金属を付活させた蛍光体が、広く知られている。

【0003】一方、窒化物若しくは酸窒化物を母体材料とした遷移金属若しくは希土類金属付活の蛍光体は、さほど知られていない。窒化物蛍光体としては、たとえば、ドイツ特許第789,890号公報にマンガン活性化アルミニウムが、また、文献「Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Master」17(8), 1431-5 (1981)に、希土類元素により活性化させたマグネシウム窒化ケイ素 (MgSiN_2)が記載されている。最近では、歪んだウルツ型構造を有する ZnSiN_2 にMnを付活させた赤色蛍光体 (T. Endo et al.

「High pressure synthesis of "periodic compound" a

nd its optical and electrical properties」, In T. Tsuruta, M. Doyama and Seno (Editors), New Functionality Materials, Volume C, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, pp. 107-112(1993))や、 CaSiN_2 にEuを付活させた赤色蛍光体 (S. S. Lee et al. 「Photoluminescence and Electroluminescence Characteristic of $\text{CaSiN}_2:\text{Eu}$ 」, Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng., 3241, 75-83(1997))、さらに、 $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ にEuを付活させた蛍光体などが報告されているのみである。

10 【0004】酸窒化物蛍光体については、ベータサイアロンを母体材料とする蛍光体 (特開昭60-206889号公報)をはじめ、ケイ酸塩鉱物やアパタイト構造を有するY-Si-O-N系複合酸窒化ケイ素にCeを付活させた蛍光体 (J. W. H. van Krevel et al. 「Long wavelength Ce^{3+} emission in Y-Si-O-N materials」, J. Alloys and Compounds, 268, 272-277(1998))や、ベータアルミナ構造を有する $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Al}_{11}\text{O}_{15}\text{N}$ 蛍光体 (H. Hintzen et al. 「On the Existence of Europium Aluminum Oxynitrides with a Magnetoplumbite or β -Alumina-Type Structure」, J. Solid State Chem., 142, 48-50(1999)、及びS. R. Jansen et al. 「Eu-Doped Barium Aluminum Oxynitride with β -Alumina-Type Structure as New Blue-Emitting Phosphor」, J. Electrochem. Soc., 146, 800-806(1999))が報告されている。最近では、オキシナトリドガラスを母体材料とする蛍光体が提案されているのみである (特願2000-030280)。

【0005】ところで、防災照明若しくは信号灯などの信頼性が要求される分野、車載照明や液晶のバックライトのように小型軽量化が望まれる分野、また、駅の行き先案内板などのように視認性が必要とされる分野などには、白色LEDが用いられてきている。この白色LEDの発光色、すなわち白色光は、光の混色により得られるものであり、発光源である波長450~550nmのInGaN系の青色LEDが発する青色光と、蛍光体が発する黄色光とが混合したものである。

【0006】このような白色LEDに適当な蛍光体としては、組成式： $(\text{Y}, \text{Gd})_3(\text{Al}, \text{Ga})_5\text{O}_{12}$ で示されるYAG系酸窒化物にCeをドーピングした蛍光体が最もよく用いられている。この蛍光体は、発光源である前記InGaN系の青色LEDチップの表面に薄くコーティングされる。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、酸窒化物系蛍光体は、一般に、励起波長が400nmを超えると、スペクトル強度が著しく減少するという欠点を有している。したがって、InGaN系青色LEDのチップ表面にYAG系酸窒化物からなる蛍光体をコーティングして得られる白色LEDは、蛍光体であるYAG系酸窒化物の励起エネルギーと、光源の青色LEDの励起エネルギーとが一致せず、励起エネルギーが効率よく変換されないため、高輝度の白色LEDを作製することは難しいとされていた。

【0008】この出願の発明は、以上の通りの事情に鑑みてなされたものであり、青色発光ダイオード（青色LED）を光源とする白色発光ダイオード（白色LED）の高輝度化を可能とする、希土類元素を付活させた酸窒化物蛍光体を提供することを課題としている。

【0009】

【課題を解決するための手段】この出願の発明の発明者らは、発光の中心となる希土類元素の周りを囲む酸素原子を窒素原子に置き換え、希土類元素の電子が、周りにある原子から受ける影響を緩和させることにより、従来の酸化物系蛍光体が示す励起・発光ピークの位置が長波長側に移行するとの技術的知見を得、この技術的知見に基づき、オキシナイトライドガラスを母体材料に用い、可視領域（ $\leq 500 \mu\text{m}$ ）にも及ぶ励起スペクトルを有する蛍光体を前述の通り提案している（特願2000-030280号）。

【0010】そして、この出願の発明は、前記技術的知見を基礎とし、また別の酸化物系蛍光体の存在について鋭意検討した結果、オキシナイトライドガラスよりも窒素含有率の高いアルファサイアロンを母体材料に用い、母体材料であるアルファサイアロンに固溶する金属Me（Meは、Ca、Mg、Y、又はLaとCeを除くランタニド金属の一種若しくは二種以上）の一部若しくは全てが、発光の中心となるランタニド金属Re1（Re1は、Ce、Pr、Eu、Tb、Yb、又はErの一種若しくは二種以上）又は二種類のランタニド金属Re1及び共付活剤としてのRe2（Re2はDy）で置換した結晶性の酸窒化物蛍光体が、高輝度の白色LEDを可能とすることを見出し、この出願の発明を完成させたのである。

【0011】この出願の発明は、前述の課題を解決するものとして、一般式： $\text{Me}_x \text{Si}_{12-6x} \text{Al}_{6x} \text{O}_8 \text{N}_{16-8x} : \text{Re}_1, \text{Re}_2$ で示され、アルファサイアロンに固溶する金属Me（Meは、Ca、Mg、Y、又はLaとCeを除くランタニド金属の一種若しくは二種以上）の一部若しくは全てが、発光の中心となるランタニド金属Re1（Re1は、Ce、Pr、Eu、Tb、Yb、又はErの一種若しくは二種以上）又は二種類のランタニド金属Re1及び共付活剤としてのRe2（Re2はDy）で置換された蛍光体であることを特徴とする希土類元素を付活させた酸窒化物蛍光体（請求項1）を提供する。

【0012】またこの出願の発明は、金属Meが二価のとき、 $0.6 < m < 3.0$ 、かつ $0 \leq n < 1.5$ であること（請求項2）、若しくは金属Meが三価のとき、 $0.9 < m < 4.5$ 、かつ $0 \leq n < 1.5$ であること一態様として提供する。

【0013】さらにこの出願の発明は、以上の希土類元素を付活させた酸窒化物蛍光体に関し、 $m=1.5$ 、 $n=0.75$ であり、組成式： $\text{Me}_x \text{Si}_{9.75} \text{Al}_{2.25} \text{O}_{6.75} \text{N}_{15.25} : \text{Re}_1, \text{Re}_2$ において、 $0.3 < x+y < 0.75$ 、かつ $0.01 < y+z < 0.7$ （ただし、 $y > 0.01$ 、 $0.0 \leq z < 0.1$ ）であること（請求項4）、さらに、 $0.3 < x+y+z < 1.5$ 、 $0.01 < y < 0.7$ 、かつ

$0.0 \leq z < 0.1$ であること（請求項5）を一態様として提供する。

【0014】さらにまたこの出願の発明は、請求項2、4又は5に係る発明に関し、金属MeがCaであること（請求項6）を一態様として提供する。以下、実施例を示しつつ、この出願の発明の希土類元素を付活させた酸窒化物蛍光体についてさらに詳しく説明する。

【0015】

【発明の実施の形態】この出願の発明の希土類元素を付活させた酸窒化物蛍光体は、前述の通り、一般式： $\text{Me}_x \text{Si}_{12-6x} \text{Al}_{6x} \text{O}_8 \text{N}_{16-8x} : \text{Re}_1, \text{Re}_2$ で示され、アルファサイアロンに固溶する金属Me（Meは、Ca、Mg、Y、又はLaとCeを除くランタニド金属の一種若しくは二種以上）の一部若しくは全てが、発光の中心となるランタニド金属Re1（Re1は、Ce、Pr、Eu、Tb、Yb、又はErの一種若しくは二種以上）又は二種類のランタニド金属Re1及び共付活剤としてのRe2（Re2はDy）で置換されている。

【0016】この出願の発明の希土類元素を付活させた酸窒化物蛍光体において、金属Meは、 $(\text{Si}, \text{Al})_3 (\text{N}, \text{O})_4$ の4式量を含むアルファサイアロンの大きな単位胞3個当たり最低1個から、単位胞1個当たり最高1個まで固溶する。固溶限界は、一般に、金属Meが二価のとき、前述の一般式において、 $0.6 < m < 3.0$ 、かつ $0 \leq n < 1.5$ であり、金属Meが三価のとき、 $0.9 < m < 4.5$ 、かつ $0 \leq n < 1.5$ である。この範囲以外の領域では、アルファサイアロンとならなくなる。

【0017】この金属Meの一部若しくは全てを置換し、付活する、発光の中心となるランタニド金属Re1のイオン間距離は、最低約5 Åであり、これまでに知られている蛍光体の3～4 Åよりはるかに大きい。このため、母体材料に含まれる発光の中心となるランタニド金属の濃度が高いときに生じていた濃度消光による発光強度の著しい低下を抑制することができると考えられる。

【0018】また、この出願の発明の希土類元素を付活させた酸窒化物蛍光体では、前記金属Meを発光の中心となるランタニド金属Re1の他に、共付活剤であるランタニド金属Re2で置換することができるが、この共付活剤としてのランタニド金属Re2の共付活効果は、二つ考えられる。一つは増感作用であり、もう一つは、キャリアーのトラップ準位を新たに形成し、長残光の発現若しくはその改善、さらに熱ルミネセンスを改善させるなどである。このようなランタニド金属Re2の置換量は、共付活剤であることから、一般に、前述の一般式において、 $0.0 \leq z < 0.1$ とするのが適当である。

【0019】さらに、この出願の発明の希土類元素を付活させた酸窒化物蛍光体は、前述の通り、アルファサイアロンを母体材料とするものであり、ベータサイアロンを母体材料とする蛍光体とは、組成及び結晶構造において本質的に異なる。

【0020】すなわち、ベータサイアロンは、一般式：

10

20

30

40

50

$\text{Si}_{6-z} \text{Al}_z \text{O}_2 \text{N}_{4-2}$ ($0 < z < 4.2$) で示され、ベータ型窒化ケイ素の固溶体であり、Si位置の一部がAlで、また、N位置の一部がOで置換されたものである。

【0021】これに対し、アルファサイアロンは、一般式： $\text{Me}_x \text{Si}_{12-(4+x)} \text{Al}_{(4+x)} \text{O}_8 \text{N}_{16-2x}$ で示され、アルファ型窒化ケイ素の固溶体であり、Si-N結合の一部がAl-N結合で置換されるとともに、特定の金属Me (Meは、Ca、Mg、Y、又はLaとCeを除くランタニド金属の一種若しくは二種以上) が、格子間に侵入、固溶したものである。

【0022】このように両者では固溶状態が異なるため、ベータサイアロンは窒素含有率が高く、アルファサイアロンは窒素含有率が低くなっている。そして、ベータサイアロンを母体材料とし、発光の中心となるCe、Pr、Eu、Tb、Yb及びErの希土類酸化物の一種若しくは二種以上を添加して合成した蛍光体は、ベータサイアロンにはそれら金属が固溶しないため、ベータサイアロン粒子間に希土類金属を含む化合物が生成した混合材料となる。

【0023】これに対し、アルファサイアロンが母体材料であると、その結晶構造に金属Me (Meは、Ca、Mg、Y、又はLaとCeを除くランタニド金属の一種若しくは二種以上) を取り込み、固溶させ、また、発光の中心となるCe、Pr、Eu、Tb、Yb及びErの希土類元素が、その金属Meと置換するため、アルファサイアロン構造の単一相から構成される窒化物蛍光体が得られる。

【0024】したがって、母体材料をベータサイアロンとするか、あるいはアルファサイアロンとするかにより得られる蛍光体は、組成及び結晶構造において全く異なり、これは蛍光体の発光特性に反映される。

【0025】すなわち、ベータサイアロンを母体材料とする場合、前述の特開昭60-206889号公報の実施例33~35に記載されているようなベータサイアロンにEr酸化物を添加し合成した蛍光体の有する発光色は、青色(410~440nm)であるが、この出願の発明の希土類元素を付活させた窒化物蛍光体は、後述する実施例1及び図2に示したように、同じErの付活により発光色は、橙色から赤色(570~590nm)である。この現象から、アルファサイアロンの結晶構造中にErが取り込まれることにより、結晶を構成する窒素原子の影響をErが受け、酸化物を母体材料とする蛍光体では実現が非常に難しいとされる光源の長波長化が、容易に起こるものと推察される。

【0026】また、母体材料がアルファサイアロンであることから、この出願の発明の希土類元素を付活させた窒化物蛍光体は、母体材料のアルファサイアロンの長所をも兼ね備える。

【0027】すなわち、アルファサイアロンは、熱及び機械的性質に優れ、励起エネルギーが失われる原因となる熱的緩和現象を抑えることができ、したがって、この出願の発明の希土類元素を付活させた窒化物蛍光体は、温度上昇にともなう発光強度の減少率が小さくな

る。このため、使用可能な温度域は、これまでの蛍光体に比べ広くなる。

【0028】また、アルファサイアロンは、化学的安定性にも優れ、したがって、耐光性に優れる蛍光体となる。そして、この出願の発明の希土類元素を付活させた窒化物蛍光体は、組成式中のO/N比、金属Meを置換するランタニド金属Re1の種類の選択、及び共付活剤としてのランタニド金属Re2の有無により、紫外線からX線、さらには電子線によって励起可能となる。

10 【0029】特に、この出願の発明の希土類元素を付活させた窒化物蛍光体の中で、 $m=1.5$ 、 $n=0.75$ であり、組成式： $\text{Me}_x \text{Si}_{9.75} \text{Al}_{2.25} \text{O}_{0.75} \text{N}_{15.25}$: $\text{Re}_1 \text{Re}_2$ において、 $0.3 < x+y < 0.75$ 、かつ $0.01 < y+z < 0.7$ (ただし、 $y > 0.01$ 、 $0.0 \leq z < 0.1$)、若しくは $0.3 < x+y+z < 1.5$ 、 $0.01 < y < 0.7$ 、かつ $0.0 \leq z < 0.1$ の条件を満たし、金属MeがCaであるものは、特に発光特性に優れ、紫外-可視光励起蛍光体のみならず、電子線励起蛍光体にも応用が期待される。

20 【0030】このように、この出願の発明の希土類元素を付活させた窒化物蛍光体は、白色LEDの作製に特に有効であり、光源となるInGaN系青色LEDに適した蛍光体である。

【0031】

【実施例】希土類元素を付活させた窒化物蛍光体を、ホットプレス装置を用い、20MPaの加圧下、1700℃、1atmの窒素雰囲気中で1時間反応させて、以下に示す八つの原料粉末を作製した。この原料の出発原料として用いた化学試薬のモル比も以下の通りとした。

- ① Ca-アルファサイアロン($\text{Ca}_{0.5} \text{Si}_{9.75} \text{Al}_{2.25} \text{N}_{15.25} \text{O}_{0.75}$)
窒化ケイ素(Si_3N_4)：窒化アルミニウム(AlN)：酸化カルシウム(CaO)=13：9：3
- ② Eu-アルファサイアロン($\text{Eu}_{0.5} \text{Si}_{9.75} \text{Al}_{2.25} \text{N}_{15.25} \text{O}_{0.75}$)
窒化ケイ素(Si_3N_4)：窒化アルミニウム(AlN)：酸化ユーロピウム(Eu_2O_3)=13：9：1
- ③ Pr-アルファサイアロン($\text{Pr}_{0.5} \text{Si}_{9.75} \text{Al}_{2.25} \text{N}_{15.25} \text{O}_{0.75}$)
窒化ケイ素(Si_3N_4)：窒化アルミニウム(AlN)：酸化プラセオジム(Pr_6O_{11})=30：27：1
- ④ Tb-アルファサイアロン($\text{Tb}_{0.5} \text{Si}_{9.75} \text{Al}_{2.25} \text{N}_{15.25} \text{O}_{0.75}$)
窒化ケイ素(Si_3N_4)：窒化アルミニウム(AlN)：酸化テルビウム(Tb_2O_3)=26：18：1
- ⑤ Dy-アルファサイアロン($\text{Dy}_{0.5} \text{Si}_{9.75} \text{Al}_{2.25} \text{N}_{15.25} \text{O}_{0.75}$)
窒化ケイ素(Si_3N_4)：窒化アルミニウム(AlN)：酸化ディスプロシウム(Dy_2O_3)=13：9：1
- ⑥ Y-アルファサイアロン($\text{Y}_{0.5} \text{Si}_{9.75} \text{Al}_{2.25} \text{N}_{15.25} \text{O}_{0.75}$)

窒化ケイ素(Si_3N_4):窒化アルミニウム(AlN):酸化ディ
スプロシウム(Dy_2O_3)=13:9:1

⑦ Yb-アルファサイアロン($\text{Yb}_{0.5} \text{Si}_{9.75} \text{Al}_{2.25} \text{N}_{15.25} \text{O}_{0.75}$)

窒化ケイ素(Si_3N_4):窒化アルミニウム(AlN):酸化イッ
テルビウム(Yb_2O_3)=13:9:1

⑧ Er-アルファサイアロン($\text{Er}_{0.5} \text{Si}_{9.75} \text{Al}_{2.25} \text{N}_{15.25} \text{O}_{0.75}$)

窒化ケイ素(Si_3N_4):窒化アルミニウム(AlN):酸化エル
ビウム(Er_2O_3)=13:9:1

(実施例1) Eu^{2+} イオンの付活量を変化させたCa-アル
ファサイアロン蛍光体を、上記①及び②の原料粉末を用
いて七種類作製した。作製条件は、原料粉末を以下のモ
ル比に混合し、ホットプレス装置を用い、20MPaの加圧
下、1700℃、1atmの窒素雰囲気中で1時間反応させた。

[1] Ca(0%Eu)-アルファサイアロン蛍光体($\text{Ca}_{0.75} \text{Si}_{9.75} \text{Al}_{2.25} \text{N}_{15.25} \text{O}_{0.75}$)

① Ca-アルファサイアロンのみを原料とした。

[2] Ca(5%Eu)-アルファサイアロン蛍光体($\text{Ca}_{0.71} \text{Eu}_{0.05} \text{Si}_{9.75} \text{Al}_{2.25} \text{N}_{15.25} \text{O}_{0.75}$)

① Ca-アルファサイアロン:② Eu-アルファサイアロン
=95:5

[3] Ca(10%Eu)-アルファサイアロン蛍光体($\text{Ca}_{0.68} \text{Eu}_{0.05} \text{Si}_{9.75} \text{Al}_{2.25} \text{N}_{15.25} \text{O}_{0.75}$)

① Ca-アルファサイアロン:② Eu-アルファサイアロン
=90:10

[4] Ca(20%Eu)-アルファサイアロン蛍光体($\text{Ca}_{0.60} \text{Eu}_{0.10} \text{Si}_{9.75} \text{Al}_{2.25} \text{N}_{15.25} \text{O}_{0.75}$)

① Ca-アルファサイアロン:② Eu-アルファサイアロン
=80:20

[5] Ca(30%Eu)-アルファサイアロン蛍光体($\text{Ca}_{0.55} \text{Eu}_{0.15} \text{Si}_{9.75} \text{Al}_{2.25} \text{N}_{15.25} \text{O}_{0.75}$)

① Ca-アルファサイアロン:② Eu-アルファサイアロン
=70:30

[6] Ca(50%Eu)-アルファサイアロン蛍光体($\text{Ca}_{0.38} \text{Eu}_{0.25} \text{Si}_{9.75} \text{Al}_{2.25} \text{N}_{15.25} \text{O}_{0.75}$)

① Ca-アルファサイアロン:② Eu-アルファサイアロン
=50:50

[7] Ca(70%Eu)-アルファサイアロン蛍光体($\text{Ca}_{0.25} \text{Eu}_{0.35} \text{Si}_{9.75} \text{Al}_{2.25} \text{N}_{15.25} \text{O}_{0.75}$)

① Ca-アルファサイアロン:② Eu-アルファサイアロン
=30:70

図1は、これら[1]~[7]の蛍光体の赤色発光に関するス
ペクトルを示したチャートである。

【0032】いずれの蛍光体の励起スペクトルにも、28
0nmと400~450nmに広いピークが認められる。この二つ
のピークは、 Eu^{2+} イオンが付活される割合が50%まで、
付活量の増加にともないピーク強度の増大が見られる。
一方、付活量が50%を超えると、濃度消光によるピーク
強度の減少が起こるが、それでも付活量が30%のときよ

りピーク強度は依然として高い。

【0033】励起スペクトルに現れた二つのピークの
内、280nmのピークは、母体材料Ca-アルファサイアロン
が励起されたピークに帰属し、400~450nmのピークは、
Eu-(N又はO)の電荷移動吸収帯に帰属する。後者のEu-
(N,O)の電荷移動吸収帯に帰属するピークは、 Eu^{2+} イオ
ンの付活量の増加にともない長波長側にシフトしている
ことから、InGaN系青色LEDの励起光(450~550nm)として
利用可能である。

10 【0034】図2は、 Eu^{2+} イオンの付活量を変化させた
Ca-アルファサイアロン蛍光体の発光スペクトルを示し
たチャートである。観測されたピークは一つであり、こ
のピークは、 Eu^{2+} イオンの付活量の増加にしたがって56
0nmから590nmに連続的にシフトした。この発光スペク
トルにおいても、図1に示した励起スペクトルと同様に、
ピークの最大強度は、 Eu^{2+} イオンの付活量が50%のとき
観測され、付活量が50%を超えると、濃度消光によるピ
ーク強度の減少が起こるが、それでも付活量が30%のとき
よりピーク強度は依然として高い。

20 【0035】なお、以上のCa-アルファサイアロン蛍光
体が Eu^{2+} イオン付活量を有するのは、前述の通り、付活
した Eu^{2+} イオン間の距離が約5Åも離れていることによ
るものである。

(実施例2) 原料粉末を、① Ca-アルファサイアロン:
② Pr-アルファサイアロン=50:50のモル比に混合し、
この混合粉末をホットプレス装置を用いて20MPaの加圧
下、1700℃、1atmの窒素雰囲気中で1時間反応させてPr
 $^{3+}$ イオンを付活させたCa-アルファサイアロン蛍光体(Ca
 $_{0.38} \text{Pr}_{0.25} \text{Si}_{9.75} \text{Al}_{2.25} \text{N}_{15.25} \text{O}_{0.75}$)を合成した。

30 【0036】図3(a)(b)は、各々、Pr $^{3+}$ イオンを付活さ
せたCa-アルファサイアロン蛍光体の励起スペクトル、
発光スペクトルを示したチャートである。励起スペク
トルには、263nmに広いピークと、460nm付近にPr $^{3+}$ イオ
ンのf-f遷移に基づく輝線ピークが観測された。発光ピー
クには、450~750nmにPr $^{3+}$ イオンのf-f遷移に基づく輝
線ピークが観測された。

(実施例3) 原料粉末を、① Ca-アルファサイアロン:

40 ④ Tb-アルファサイアロン=50:50のモル比に混合し、
この混合粉末をホットプレス装置を用いて20MPaの加圧
下、1700℃、1atmの窒素雰囲気中で1時間反応させてTb
 $^{3+}$ イオンを付活させたCa-アルファサイアロン蛍光体(Ca
 $_{0.38} \text{Tb}_{0.25} \text{Si}_{9.75} \text{Al}_{2.25} \text{N}_{15.25} \text{O}_{0.75}$)を合成した。

【0037】図4(a)(b)は、各々、Tb $^{3+}$ イオンを付活さ
せたCa-アルファサイアロン蛍光体の励起スペクトル、
発光スペクトルを示したチャートである。励起スペク
トルには、263nmに広いピークが認められた。発光ピー
クには、470~650nmにTb $^{3+}$ イオンのf-f遷移に基づく輝
線ピークが観測された。この輝線ピークは、550nmにお
いて最大であり、緑色発光として観測される。

50 (実施例4) 原料粉末を、① Ca-アルファサイアロン:

② Eu-アルファサイアロン：⑤ Dy-アルファサイアロン=50：40：10のモル比に混合し、この混合粉末をホットプレス装置を用いて20MPaの加圧下、1700℃、1atmの窒素雰囲気中で1時間反応させてEu³⁺イオンを付活させたCa-アルファサイアロン蛍光体にさらにDy³⁺を共付活させた蛍光体(Ca_{0.38} Eu_{0.20} Dy_{0.05} Si_{0.75} Al_{2.25} N_{15.25} O_{0.75})を合成した。

【0038】図5(a)(b)は、各々、Eu²⁺イオンとDy³⁺イオンをともに付活させたCa-アルファサイアロン蛍光体の励起スペクトル、発光スペクトルを示したチャートである。

【0039】励起スペクトルには、290nmと450nmに広いピークが二つ認められた。この二つのピークの内、290nmのピークは、母体材料のCa-アルファサイアロンが励起されたピークに帰属し、450nmのピークは、Eu-(N,O)の電荷移動吸収帯に帰属する。発光ピークに観測されるピークは、一つであり、このピークは、Eu²⁺イオンのd-f遷移に基づいている。

(実施例5) 原料粉末を、⑥ Y-アルファサイアロン：

② Eu-アルファサイアロン=95：5のモル比に混合し、この混合粉末をホットプレス装置を用いて20MPaの加圧下、1700℃、1atmの窒素雰囲気中で1時間反応させてEu³⁺イオンを付活させたY-アルファサイアロン蛍光体(Y_{0.98} Eu_{0.02} Si_{0.75} Al_{2.25} N_{15.25} O_{0.75})を合成した。

【0040】図6(a)(b)は、各々、Eu²⁺イオンを付活させたY-アルファサイアロン蛍光体の励起スペクトル、発光スペクトルを示したチャートである。励起スペクトルには、310nmと410nmに広いピークが二つ認められた。発光ピークには、570nmにピークが観測され、このピークは、Eu²⁺イオンのd-f遷移に基づいている。

(実施例6) 前記⑦のYb²⁺アルファサイアロン(Yb_{0.5} Si_{0.75} Al_{2.25} N_{15.25} O_{0.75})をそのまま蛍光体とした。

【0041】図7(a)(b)は、各々、Yb²⁺アルファサイアロン蛍光体の励起スペクトル、発光スペクトルを示したチャートである。励起スペクトルには、約240nmに広いピークが観測された。発光ピークには、510nmにピークが観測され、このピークは、Yb²⁺イオンのd-f遷移に基づいている。

(実施例7) 前記⑧のEr-アルファサイアロン(Er_{0.5} Si_{0.75} Al_{2.25} N_{15.25} O_{0.75})をそのまま蛍光体とした。

【0042】図8(a)(b)は、各々、Er³⁺アルファサイアロン蛍光体の励起スペクトル、発光スペクトルを示したチャートである。励起スペクトルには、263nmに広いピークと、400nm付近にEr³⁺イオンのf-f遷移に基づく輝線ピークが観測された。発光ピークには、500～600nmにEr³⁺イオンのf-f遷移に基づく輝線ピークが観測された。

【0043】もちろん、この出願の発明は、以上の実施形態及び実施例によって限定されるものではない。原料の調製、モル比、作製条件などの細部については様々な態様が可能であることは言うまでもない。

【0044】

【発明の効果】以上詳しく説明した通り、この出願の発明の希土類元素を付活させた酸窒化物蛍光体は、その励起スペクトルの位置が、従来の酸化物蛍光体と比較して長波長側にシフトし、吸収ピークが、青色LEDが発する発光(450～500nm)に重なる。このため、この出願の発明により、青色LEDを光源とする白色LEDの高輝度化を可能とする、希土類元素を付活させた酸窒化物蛍光体が提供される。

【0045】また、この出願の発明の希土類元素を付活させた酸窒化物蛍光体は、母体材料がアルファサイアロンであるため、熱及び機械的性質、さらに化学的安定性に優れる。したがって、この出願の発明により、厳しい環境下においても安定に動作可能な、すなわち耐光性に優れた、希土類元素を付活させた酸窒化物蛍光体が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図1】Eu²⁺イオンの付活量を変化させたCa-アルファサイアロン蛍光体の赤色発光に関する励起スペクトルを示したチャートである。

【図2】Eu²⁺イオンの付活量を変化させたCa-アルファサイアロン蛍光体の発光スペクトルを示したチャートである。

【図3】(a)(b)は、各々、Pr³⁺イオンを付活させたCa-アルファサイアロン蛍光体の励起スペクトル、発光スペクトルを示したチャートである。

【図4】(a)(b)は、各々、Tb³⁺イオンを付活させたCa-アルファサイアロン蛍光体の励起スペクトル、発光スペクトルを示したチャートである。

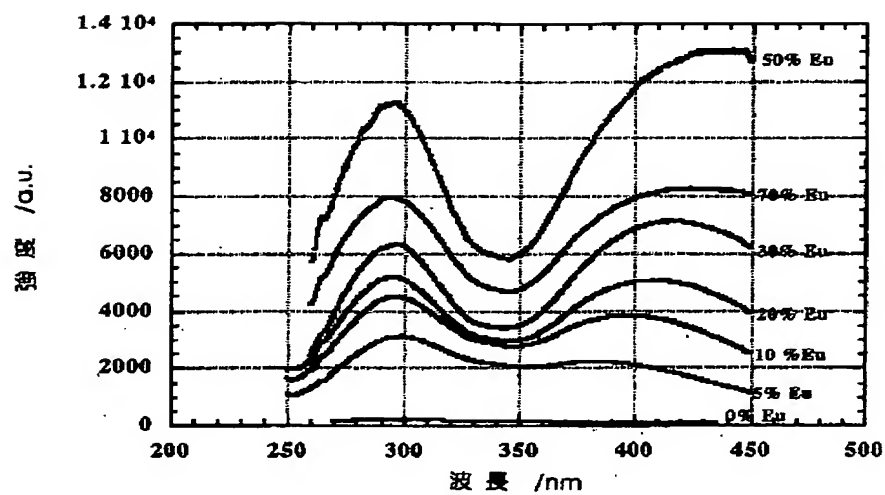
【図5】(a)(b)は、各々、Eu²⁺イオンとDy³⁺イオンをともに付活させたCa-アルファサイアロン蛍光体の励起スペクトル、発光スペクトルを示したチャートである。

【図6】(a)(b)は、各々、Eu²⁺イオンを付活させたY-アルファサイアロン蛍光体の励起スペクトル、発光スペクトルを示したチャートである。

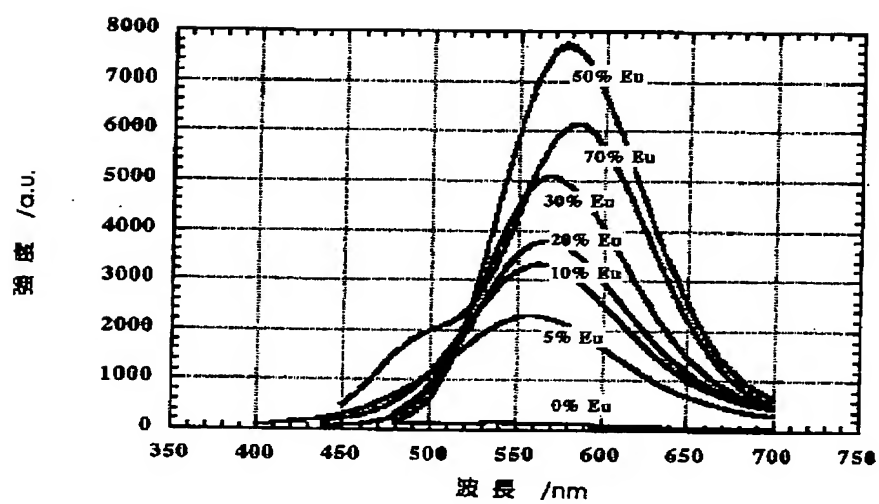
【図7】(a)(b)は、各々、Yb²⁺アルファサイアロン蛍光体の励起スペクトル、発光スペクトルを示したチャートである。

【図8】(a)(b)は、各々、Er³⁺アルファサイアロン蛍光体の励起スペクトル、発光スペクトルを示したチャートである。

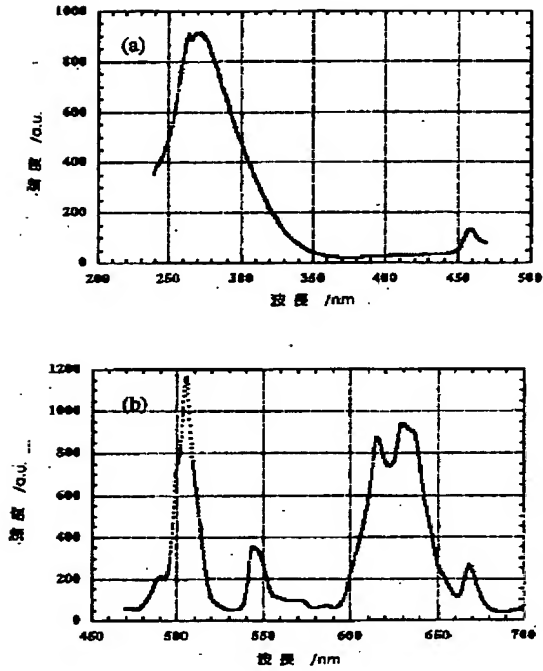
【図1】



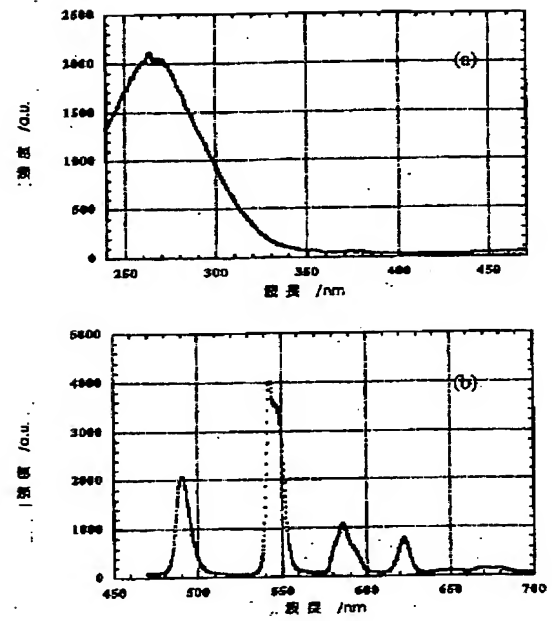
【図2】



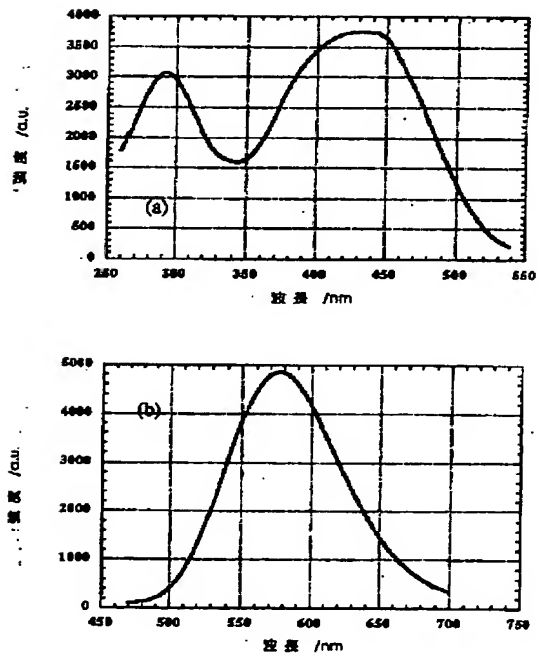
【図3】



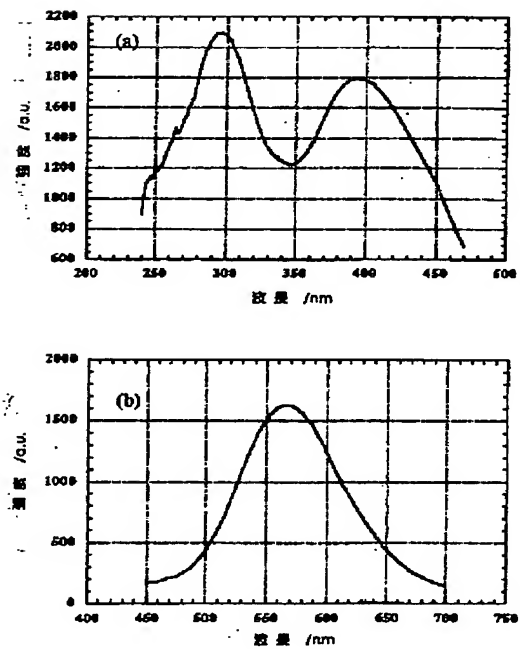
【図4】



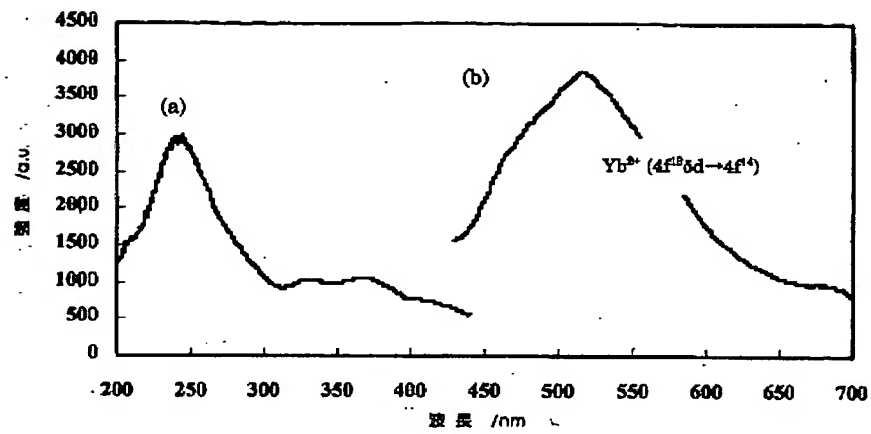
【図5】



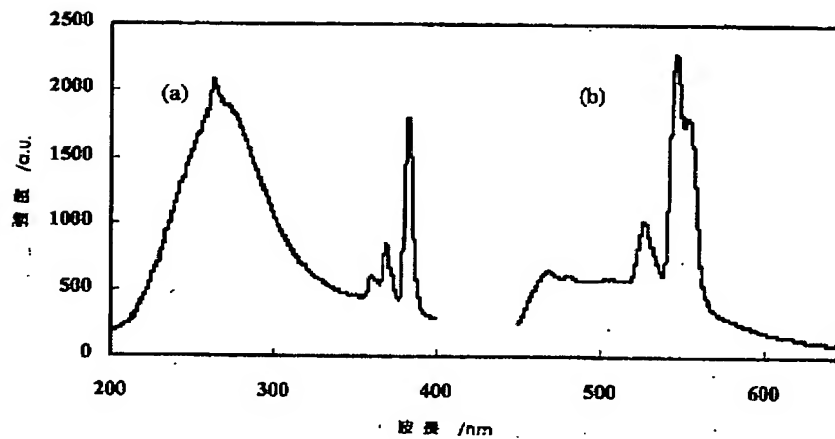
【図6】



【図7】



【図8】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4G001 BA06 BA07 BA08 BA09 BA52
 BB06 BB07 BB08 BB09 BB52
 BC42 BC46 BD31 BE02
 4H001 CA04 XA07 XA08 XA12 XA13
 XA14 XA20 XA39 XA59 XA60
 XA61 XA62 XA63 XA64 XA65
 XA66 XA67 XA68 XA69 XA70
 XA71 YA58 YA59 YA63 YA65
 YA68 YA70